

## 近年の水銀分析装置の動向と関連する新規手法



小崎 大輔

### 1 はじめに

水銀は、腎臓、肝臓及び中枢神経系における様々な機能障害につながる有毒金属であることは過去の事例からも広く認識されている。そのような背景もあり、2017年8月に『水銀に関する水俣条約』が発効されて以降、水銀に関連する製品製造、輸出入、排出、廃棄物管理、小規模金採掘などの規制の厳格化が推進されてきた<sup>1)</sup>。また、2020年には水銀鉱山の開発禁止と廃鉱、特定の水銀添加製品の製造、輸出入の禁止が推進されている<sup>1)</sup>。以上の背景から、水銀に関する規制の支持を目的とした加熱気化式もしくは還元気化式の原子吸光度法や原子蛍光光度法、誘導結合プラズマ質量分析法などを含む、様々な分析法の開発が精力的に進められている。

本稿では、昨今の水銀分析装置の動向と関連する新規手法について近年報告された論文などに基づいて概説する。

### 2 水銀分析装置の動向

水銀分析装置として市販されている装置は、基本的には2通りの気化方式（還元気化、加熱気化）と2通りの検出方式（原子吸光度法：AAS、原子蛍光光度法：AFS）の組み合わせの4通りとなっている。方法としては、従前より大きな変化はないものの、2022年のISOの更新において、加熱気化原子吸光度法がISO 23674 “Cosmetics - Analytical methods - Direct determination of traces of mercury in cosmetics by thermal decomposition and atomic absorption spectrometry (mercury analyser)”として化粧品中の水銀分析法に採用されるなど、分析対象の拡張が続いている<sup>2)</sup>。

また、水銀に関する規制の対象施設の一例として、排ガス施設に関する規制の変化を以下の表1に示す。既存の施設と比較して、2018年4月1日以降に設置され

表1 水銀に関する排ガス基準の規制の変化<sup>3)4)</sup>

水俣条約の対象施設	大気汚染防止法の水銀排出施設	排出基準 (µg/Nm <sup>3</sup> )	
		新規施設	既存施設
火力発電所 産業用石炭燃焼ボイラー	石炭専焼・大型石炭混焼ボイラー	8	10
	小型石炭混焼ボイラー	10	15
非鉄金属（銅、鉛、亜鉛及び工業金） 製造に用いられる精錬及び焙焼の工程	一次施設（銅又は工業金）	15	30
	一次施設（鉛又は亜鉛）	30	50
	二次施設（銅、鉛石炭又は亜鉛）	100	400
	二次施設（工業金）	30	50
廃棄物の焼却設備	廃棄物焼却炉 （一般廃棄物/産業廃棄物/下水汚泥焼却炉）	30	50
	水銀含有汚泥等の焼却炉等	50	100
セメントクリンカーの製造設備	セメントの製造の用に供する焼成炉	50	80

た新規施設の水銀に関する排出基準の厳格化（低濃度化）が進んでおり、それに伴い、公定法に定められる水銀分析法に準拠した水銀分析装置の高感度化と簡易化が進められている<sup>3)4)</sup>。

### 3 水銀分析のための新規手法

昨今の公定法以外の水銀分析手法としては、センサーとなる化合物や金属と比色法や蛍光検出を組み合わせた水銀イオン (Hg<sup>2+</sup>) の分析法と、ガスクロマトグラフィー (GC) や水銀吸着材と誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を組み合わせたスペシエーション分析法などが報告されている。

#### 3-1 センサーを用いた水銀分析法

Luらの研究グループは、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>の存在下において、Hg<sup>2+</sup>に特異的な呈色を示す酸化グラフェン/ポリエチレンイミン/パラジウムナノ粒子 (rGO/PEI/Pd) のハイブリッド材料の合成を報告している<sup>5)</sup>。開発されたrGO/PEI/Pdはクエン酸、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及びテトラメチルベンジジン (TMB) の存在する溶液中において利用される。Hg<sup>2+</sup>が添加されると、クエン酸によりHg<sup>2+</sup>がHg<sup>0</sup>へ還元され、Pdナノ粒子表面にHg<sup>0</sup>の薄層を形成する。Pd-HgはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から効率的にヒドロキシラジカルを生成し、それによりTMBの酸化が促進され、強い青色発色が示される。その際のHg<sup>2+</sup>の検出下限値は0.39 nMと米国環境保護庁 (EPA) の定める飲料水の規制値 (10 nM) の1/10以

Recent Trends in Mercury Analyzer and Related New Technologies.

下の検出が可能となっている。

Shan らの研究グループは、DNA に含まれるチミン (T) が  $\text{Hg}^{2+}$  を介して T- $\text{Hg}^{2+}$ -T の強固な結合を形成することを利用した  $\text{Hg}^{2+}$  の蛍光顕微鏡による検出法を報告している<sup>6)</sup>。オリゴヌクレオチド鎖が修飾された磁気ビーズ (MB:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、ポリスチレン蛍光微粒子 (PFM) 及び  $\text{Hg}^{2+}$  を含む溶液を混合することにより、T- $\text{Hg}^{2+}$ -T 結合を含むヌクレオチドの結合を介して MB と PFM が接続される。その後、MB-PFM-Hg を磁氣的に回収し、蛍光顕微鏡を用いて水銀の検出が可能となる。その際の  $\text{Hg}^{2+}$  の検出下限値は 1.0 nM、検出範囲は 1.0  $\mu\text{M}$ ~1.0 nM であり、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  の存在下であっても  $\text{Hg}^{2+}$  の特異的な検出を達成している。

### 3.2 吸着材を用いた水銀のスぺシエーション分析法

Kulomäki らの研究グループは、3D プリンターを活用したチオール基を含む金属捕集剤フィルター (チオールフィルター) を印刷し、ICP-MS と組み合わせた  $\text{Hg}^{2+}$  とメチル水銀 (MeHg) のスぺシエーション分析法を報告している<sup>7)</sup>。チオールフィルターに吸着された水銀 (MeHg 及び  $\text{Hg}^{2+}$ ) は、3.5 % HCl 及び 0.1 % チオ尿素溶液を用いることにより MeHg を、8.0 % HCl 及び 0.3 % チオ尿素溶液を用いることにより  $\text{Hg}^{2+}$  を選択的に溶出することが可能であり、各々の濃縮係数は 42 (MeHg) 及び 93 ( $\text{Hg}^{2+}$ ) となっている。また、チオールフィルターは吸着効率を損なうことなく 10 回の再利用が可能であった。その溶出液を ICP-MS により定量することにより各々の検出下限値は 0.05 ng/L (MeHg) 及び 0.08 ng/L ( $\text{Hg}^{2+}$ ) と非常に高感度なスぺシエーション分析を達成している。

Švehla らの研究グループは、AAS の装置内に含まれる石英ガラス管 (QTA) の温度の変更もしくは、アルミナ吸着材及び金担持アルミナ吸着材を組み合わせた、煙道を通過するガス中に含まれる  $\text{Hg}^0$  と  $\text{HgCl}_2$  の捕集法及びスぺシエーション分析法を報告している<sup>8)</sup>。ガス中に含まれる  $\text{Hg}^0$  は QTA を 150 °C に加熱することにより、AAS の測定原理に基づき測定可能である一方、 $\text{HgCl}_2$  については 150 °C では原子化されず、測定されない。一方で、QTA を 900 °C まで加熱することにより、 $\text{Hg}^0$  と  $\text{HgCl}_2$  の両方の測定を達成している。

また、Švehla らは、アルミナ吸着材の特性 ( $\text{HgCl}_2$ : 定量的に吸着可能/ $\text{Hg}^0$ : 吸着性能を示さない) 及び金担持アルミナ吸着材の特性 ( $\text{HgCl}_2$ : 定量的に吸着可能/ $\text{Hg}^0$ : 定量的に吸着可能) を活用し、吸着材 1 (アルミナ吸着材) 及び吸着材 2 (金担持アルミナ吸着材) を連結することにより、吸着材 1 で  $\text{HgCl}_2$  を、吸着材 2 で  $\text{Hg}^0$  の特異的な吸着を達成している。また、水銀吸着後の吸着材は市販の加熱気化式の水銀分析装置によ

り特定の水銀種の分析を実施している。開発された水銀捕集プロセスとスぺシエーション分析法は、発電所における石炭燃焼に伴う、煙道を通過するガス中に含まれる 1~10  $\mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$  程度の水銀の捕集及び測定が可能であり表 1 に示す日本における石炭火力発電所の新規排出基準についても十分に測定可能となっている。

## 4 おわりに

以上のように水俣条約の発効に伴い、世界的にも水銀に関する監視が強化されており、それによる新規な測定対象や規制の強化が実施されている。それに伴い、公定法やそれに準拠した水銀分析装置の更新に加え、新規分析としてより高感度且つ簡便な手法の開発が精力的に報告されている。水銀に関する公害を経験し、条約にも日本の都市の名を冠することを鑑み、今後の世界的な水銀を取り巻く状況の変化を注視していきたい。

## 文 献

- 1) 外務省: “水銀に関する水俣条約”, (<https://www.mofa.go.jp/mofaj/files/000070111.pdf>), (accessed 2023, 1, 23).
- 2) ISO 23674:2022, Cosmetics-Analytical methods-Direct determination of traces of mercury in cosmetics by thermal decomposition and atomic absorption spectrometry (mercury analyser) (2022).
- 3) 環境省: “水銀大気排出規制への準備が必要です!”, ([https://www.env.go.jp/air/suigin/leaflet\\_mercury.pdf](https://www.env.go.jp/air/suigin/leaflet_mercury.pdf)), (accessed 2023, 1, 23).
- 4) 環境省: 環境省告示第 94 号, “排出ガス中の水銀測定法”, (2016).
- 5) S. Zhang, D. Zhang, X. Zhang, D. Shang, Z. Xue, D. Shan, X. Lu: *Anal. Chem.*, **89**, 3538 (2017).
- 6) Y. Shan, B. Wang, H. Huang, D. Jian, X. Wu, L. Xue, S. Wang, F. Liu: *Biosens. Bioelectron.*, **132**, 238 (2019).
- 7) S. Kulomäki, E. Lahtinen, S. Perämäki, A. Väisänen: *Talanta*, **240**, 123163 (2021).
- 8) J. Švehla, R. Židek, T. Ružović, K. Svoboda, J. Kratzer: *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.*, **156**, 51 (2019).



小崎 大輔 (Daisuke Kozaki)

高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門 (〒780-8520 高知県高知市曙町二丁目 5-1)。広島大学大学院国際協力研究科。博士 (工学)。第一種衛生管理者。危険物 (乙 4 類)。《現在の研究テーマ》環境、食品、農業分野の緒反応解析のためのクロマトグラフ法開発。《趣味》都内の銭湯巡り。

E-mail: daisuke.2-10@kochi-u.ac.jp